

# Investigation on the structure of hydrotreating catalysts

**Doctoral Thesis**

**Author(s):**

Louwers, Stephanus Petrus Anna

**Publication date:**

1992

**Permanent link:**

<https://doi.org/10.3929/ethz-a-000666147>

**Rights / license:**

[In Copyright - Non-Commercial Use Permitted](#)

DISS. ETH Nr. 9837

INVESTIGATION ON THE STRUCTURE OF  
HYDROTREATING CATALYSTS

ABHANDLUNG

Zur Erlangung des Titels

DOKTOR DER TECHNISCHEN WISSENSCHAFTEN

der Eidgenössische Technische Hochschule Zürich

vorgelegt von

**Stephanus Petrus Anna Louwers**

Ir., Technische Universität Eindhoven, Die Niederlande

geboren am

8. Oktober 1963

von

Valkenswaard, Die Niederlande

Angenommen auf Antrag von:

Prof. Dr. R. Prins,

Referent

Prof. Dr. M.J. Ledoux,

Korreferent

1992

## SUMMARY

One of the most important industrial processes is the hydrotreating of crude oil. The catalysts used in this process are alumina-supported Co-Mo, Ni-Mo or Ni-W sulphides. Because in the coming years the maximum levels of impurities like sulphur and nitrogen allowed in oil products will be lowered substantially, the importance of hydrotreating will increase, and better catalysts will have to be developed to reach these low impurity levels. In order to achieve this a more profound understanding of the catalysts needs to be obtained. In particular the function of the promoter must be clarified. The catalytic activity is directly related to the structure of the active sites. Thus, a first step could be the determination of the structure of these sites, which we have tried to do with Extended X-ray Absorption Fine Structure (EXAFS) spectroscopy.

The results of Ni EXAFS measurements on carbon- and alumina-supported Ni-Mo catalysts are presented in Chapter 3. These catalysts were prepared according to a recipe which ascertained that a large amount of NiMoS structure was formed. The Ni atoms in this structure turned out to be 5-fold surrounded by sulphur atoms, at an atomic distance of 2.22 Å. Also a Ni-Mo coordination was found, with an atomic distance of 2.85 Å. A structural model was deduced from these parameters in which Ni is positioned on the edge of MoS<sub>2</sub> particles, in the Mo plane. They are attached to a square of 4 sulphur atoms belonging to the MoS<sub>2</sub> edge, which has to undergo a small relaxation. A fifth sulphur atom is connected to the Ni atoms in an apical position. Some Ni atoms take up neighbouring sites on the MoS<sub>2</sub> edge, explaining the observed Ni-Ni coordination at 3.2 Å. Up to a Ni/Mo atomic ratio of 0.5 to 0.6 all Ni was found to be present in this NiMoS structure. At higher Ni/Mo ratios part of the Ni was found to be present as Ni<sub>3</sub>S<sub>2</sub>. The Ni-Mo coordination number of 1 deviates substantially from the expected value of 2. This was explained by a distribution of Ni-Mo distances, which could result in a decrease of the observed coordination number. When a sulphided Ni-Mo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalyst is flushed with H<sub>2</sub> or with 2 % H<sub>2</sub>S/H<sub>2</sub> the Ni-S coordination number decreases. This suggests that during the HDS reaction some of the sulphur atoms covering the Ni are removed, and that coordinatively unsaturated sites are formed.

The structural investigation is extended to W/C and Ni-W/C catalysts in the next chapter. It appeared that there are no essential differences between the Ni-Mo and the Ni-W system. The Ni atoms are present at similar positions on the MoS<sub>2</sub> and WS<sub>2</sub> edge. A difference is that in the Ni-W system the Ni atoms have six sulphur neighbours in a trigonal prismatic configuration. Four sulphur atoms belong to the

WS<sub>2</sub> edge, and are 2.22 Å away from the Ni. The two remaining sulphur atoms are 2.35 Å removed from the Ni atoms. In a W/C catalyst the W is present as small WS<sub>2</sub> particles. These particles or the constituting WS<sub>2</sub> domains contain 5-14 W atoms. In the presence of Ni the W-W coordination number increases, showing that the WS<sub>2</sub> particle size or domain size is larger than in the W/C catalyst.

In Chapter 5 a combined EXAFS-MES (MES= Mössbauer Emission Spectroscopy) investigation is presented of a Co/C catalyst and two Co-Mo/C catalysts with Co/Mo ratios of 0.53 and 1.0. All three catalysts have a CoMoS-like MES spectrum when sulphided at 373 K. EXAFS shows that after a sulphidation at 373 K in all three catalysts the Co atoms have identical nearest and next-nearest neighbours. The third shell contribution is different, however, which suggests that MES is only sensitive to the first, and possibly the second, coordination shell. The Co is 6-fold coordinated by sulphur atoms. Also a Co-Co coordination at 2.8 to 2.9 Å is present. It has not been possible to determine the structure of the Co atoms in the catalysts sulphided at 373 K. When the sulphidation temperature is increased this Co species is gradually transformed into a highly dispersed Co<sub>9</sub>S<sub>8</sub>-like phase. No Co-Mo contribution is seen at sulphidation temperatures of 573 K and lower in the Co-Mo/C catalyst with a Co/Mo ratio of 1.0, but from the difference between the MES spectra of this catalyst and the Co/C catalyst it can be inferred that Mo, nevertheless, has an influence on the sulphidation behaviour of Co. At a sulphidation temperature of 673 K the Co is present in a highly dispersed Co<sub>9</sub>S<sub>8</sub>-like species in all catalysts, while in the Co-Mo catalysts also some CoMoS structure, containing 6-fold coordinated Co, is present.

In Chapter 6 the effect of air exposure (passivation) on the activity and structure of hydrotreating catalysts is studied. It is found that the catalytic activity of Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> supported, Co and Ni promoted catalysts can be improved substantially by passivation and subsequent resulphidation. This activity increase is much smaller or absent when Mo-support interactions are small, as in TiO<sub>2</sub>- and carbon-supported Co-Mo catalysts. Also the Mo-S coordination number, as determined by EXAFS, increases after a passivation treatment. Thirdly, only minor changes occur upon passivation and resulphidation in the environment of Co, as was deduced from the fact that the Co EXAFS, XANES and MES spectra hardly changed. Hence, it is concluded that the activity increase is related to a decrease in the Mo-support interactions. From the decrease in the Co-Mo coordination number after passivation it is suggested that these interactions might be broken when Co migrates to Mo-O-Al bonds during passivation, and helps in the sulphidation of these bonds in the subsequent resulphidation. It turned out that an increase in the Co/Mo atomic ratio results in a lower activity increase. At an Co/Mo ratio of 1.0 even a decrease is seen

after passivation. This can be explained by a decrease in the amount of CoMoS and/or a more extensive breaking of Mo-support bonds during the first sulphidation. Also the influence of the passivation temperature is studied, and it appears that a maximum activity increase is obtained at 340 K. Probably a slower oxidation of Co at lower temperatures and the formation of new Mo-O-Al bonds at higher temperatures are responsible for this. Finally, it is found that Ni-Mo catalysts behave essentially the same as Co-Mo catalysts.

## ZUSAMMENFASSUNG

Einer der wichtigste industrielle Prozesse ist die Hydrotreating von Rohöl. Die Katalysatoren die in diesen Prozess angewendet werden sind Alumina getragene Co-Mo, Ni-Mo oder Ni-W Sulphiden. Weil in die nächsten Jahre die maximal zugelassenen Mengen Verunreinigungen, wie Schwefel und Stickstoff, in Ölprodukten stark erniedrigt werden, wird die Bedeutung von Hydrotreating zunehmen, und bessere Katalysatoren müssen entwickelt werden um diese tiefen Verunreinigungsniveaus zu erreichen. Um dass zu erreichen ist ein besseres Verstehen der Katalysatoren notwendig. Besonders die Funktion der Promotor muss aufgeklärt werden. Weil der katalytische Aktivität mit der Struktur der aktiven Stellen zusammenhangt, ist ein ersten Schritt die Bestimmung von deren Struktur. Mit Extended X-ray Absorption Fine Structure (EXAFS) Spektroskopie haben wir versucht diesen Schritt zu machen.

Die Ergebnisse von Ni EXAFS Messungen von Kohlenstoff- und Aluminagetragenen Ni-Mo Katalysatoren sind in Kapitel 3 besprochen worden. Diese katalysatoren sind hergestellt worden mittels eines Rezept dass die Bildung von einer grossen Menge NiMoS Struktur sicherstellt. Die Ni Atomen in dieser Struktur sind fünffach von Schwefelatome umgeben, auf einer Distanz von 2.22 Å. Auch eine Ni-Mo Koordination, mit eine Ni-Mo Distanz von 2.85 Å, ist beobachtet worden. Mit diese Parameters ist ein Strukturmodell, wobei Ni auf der Kante der MoS<sub>2</sub> Partikel, in der Ebene der Mo Atomen, positioniert ist, aufgestellt worden. Sie sind mit fünf Schwefelatomen verbunden, wovon vier Schwefelatomen zu der MoS<sub>2</sub> kante gehören. Das fünfte Schwefelatome zeigt weg von dieser Kante. Manche Ni Atomen nehmen Nachbarpositionen ein auf der MoS<sub>2</sub> Kante, und erklären die beobachtete Ni-Ni Koordination auf 3.2 Å. Bis Ni/Mo Atomverhältnisse von 0.5 bis 0.6 liegt Ni ausschlieslich in dieser Struktur vor. Bei höheren Ni/Mo Verhältnisse ist ein Teil des Ni vorhanden als Ni<sub>3</sub>S<sub>2</sub>. Die beobachtete Ni-Mo Umringungszahl von 1 weicht ab von der erwarteten Umringungszahl von 2. Dieses könnte mit eine Verteilung der Ni-Mo Atomdistanzen erklärt werden, wodurch die beobachtete Umringungszahl erniedrigt werden könnte. Wenn ein sulphidierter Ni-Mo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Katalysator mit H<sub>2</sub> oder 2 % H<sub>2</sub>S/H<sub>2</sub> gespült wird, wird die Ni-S Umringungszahl erniedrigt. Dieses könnte bedeuten dass während eine Entschwefelungsreaktion ein Teil der Schwefelatome entfernt wird, und dass das Ni aufgedeckt wird und koordinativ ungesättigte Stellen gebildet werden.

In dem nächsten Kapitel wird die Struktur von W/C und Ni-W/C untersucht. Es stellte sich heraus dass es zwischen das Ni-Mo und das Ni-W System keine

grundlegende Unterschiede gibt. Die Ni Atomen nehmen ähnliche Positionen auf den MoS<sub>2</sub> und WS<sub>2</sub> Kanten ein. Unterschiedlich ist, dass in Ni-W Katalysatoren Ni Atomen von sechs Schwefelatomen umgeben sind, in eine trigonal prismatische Konfiguration. Vier Schwefelatomen gehören zur WS<sub>2</sub> Kante, und sind 2.22 Å von dem Ni entfernt. Die zwei übrige Schwefelatomen sind 2.35 Å von dem Ni entfernt. In einem W/C Katalysator liegt W vor als kleine WS<sub>2</sub> Partikel. Diese Partikel, oder die WS<sub>2</sub> Domäne innerhalb dieser Partikel, enthalten 5-14 W Atomen. In Anwesenheit von Ni erhöht sich die W-W Umringungszahl, was zeigt dass die WS<sub>2</sub> Partikelgrösse oder Domängrosse sich erhöht hat im Vergleich mit dem W/C Katalysator.

In Kapitel 5 wird eine kombinierte EXAFS-MES (MES= Mössbauer Emission Spectroscopy) Studie, an einen Co/C katalysator und zwei Co-Mo/C Katalysatoren, mit Co/Mo Atomverhältnisse von 0.53 und 1.0, beschrieben. Alle drei Katalysatoren wiesen nach einer Sulphidierung bei 373 K ein CoMoS ähnliches MES Spektrum auf. EXAFS zeigte dass nach einer Sulphidierung bei dieser Temperatur in alle drei Katalysatoren die Co Atomen identische Nachbaratome haben. Auch die zweite Koordinationsschale ist identisch. Die dritte Koordinationsschale, dagegen, ist unterschiedlich. Diese Beobachtungen suggerieren dass MES nur für die erste, und vielleicht auch die zweite, Koordinationsschale empfindlich ist. Die Co Atome sind sechsfach umgeben von Schwefelatome. Auch eine Co-Co Koordination auf 2.8 bis 2.9 Å ist vorhanden. Die Aufklärung der Struktur der Co Atome in diesen Katalysatoren, nach einer Sulphidierung bei 373 K, hat sich als nicht möglich erwiesen. Bei einem Anstieg der Sulphidierungstemperatur wird die Co Struktur allmählich in eine hochdispergierte Co<sub>9</sub>S<sub>8</sub> Phase umgewandelt. In dem Co-Mo/C Katalysator mit einem Co/Mo Atomverhältnis von 1.0 ist bei einer Sulphidierungstemperatur von 573 K und tiefer keine Co-Mo Koordination beobachtet worden. Dennoch, die unterschiedlichen MES Spektren für diese Katalysator und die Co/C Katalysator, bei Sulphidierungstemperaturen von 473 K und 573 K, zeigen, dass Mo ein Einfluss auf dem Sulphidierungsverhalten von Co ausübt. Nach einer Sulphidierung bei 673 K liegt Co in alle Katalysatoren in eine hochdispergierte Co<sub>9</sub>S<sub>8</sub> Phase vor. In den Co-Mo katalysatoren ist zusätzlich CoMoS Struktur vorhanden, wobei Co sechsfach von Schwefel umgeben ist.

In Kapitel 7 ist der Effekt von einer Luftbehandlung (passivierung) auf dem Aktivität und der Struktur von hydrotreating Katalysatoren untersucht worden. Es wurde gefunden, dass der katalytische Aktivität von Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> getragenen, promotierten Katalysatoren mittelst einer Passivierung und Resulphidierung stark erhöht werden kann. Wenn Mo-Träger Wechselwirkungen klein sind, z.B. in TiO<sub>2</sub>- oder

Kohlenstoffgetragenen Co-Mo Katalysatoren, ist diese Aktivitätszunahme wesentlich kleiner, oder sogar abwesend. Nach einer Passivierung nimmt die, mittels EXAFS ermittelte, Mo-S Umringungszahl zu. Die Co EXAFS, XANES und MES Spektren ändern sich nur geringfügig oder gar nicht, was bedeutet dass die Co Struktur sich kaum ändert. Diese Beobachtungen zeigen, dass die Aktivitätszunahme mit einer Abnahme der Mo-Träger Wechselwirkungen im Zusammenhang steht. Weil die Co-Mo Umringungszahl abnimmt durch eine Passivierung, wurde vorgeschlagen, dass diese Wechselwirkungen gebrochen werden können wenn Co nach Mo-O-Al Bindungen bewegt, und hilft bei der Sulphidierung von diesen Bindungen in der Resulphidierung. Es hat sich gezeigt das eine Zunahme in dem Co/Mo Atomverhältnis eine tiefere Aktivitätszunahme zufolge hat. Bei ein Co/Mo Atomverhältnis von 1.0 wurde sogar eine Aktivitätsabnahme beobachtet. Dieses könnte mit einer Abnahme der Menge CoMoS Struktur, und/oder einem umfassender Brechen der Mo-Träger Bindungen während der ersten Sulphidierung, erklärt werden. Auch wurde der Einfluss der Passivierungstemperatur untersucht, und es hat sich herausgestellt, dass bei 340 K eine maximale Aktivitätszunahme auftritt. Wahrscheinlich sind eine trägere Oxidation von Co bei tieferen Temperaturen, und die Herstellung von neue Mo-O-Al Bindungen bei höheren Temperaturen, dafür verantwortlich. Schliesslich wurde gefunden dass Ni-Mo Katalysatoren und Co-Mo Katalysatoren grundsätzlich ein identisches Verhalten aufweisen.



## RESUME

### STEPHANUS PETRUS ANNA LOUWERS

From August 1976 until June 1982 he attended the modern secondary school "Hertog Jan College" in Valkenswaard, the Netherlands, after which he studied Chemical Technology at the Eindhoven University of Technology. He graduated in 1988 under Dr. D.C. Koningsberger on the subject "CO hydrogenation over bimetallic transition metal catalysts".

After his graduation he started his PhD at the Eidgenössische Technische Hochschule Zürich at the department of Technical Chemistry under Prof. Dr. R. Prins, the results of which constitute the contents of this thesis.

Since July 1992 he is employed at "Philips Research" in Waalre, The Netherlands.